

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2003 年 1 月 23 日 (23.01.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/006407 A1(51) 国際特許分類: C07C 41/54, 43/303, 43/305,  
67 04. 69/54, C07B 51/00, G03F 7/039

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/07117

(22) 国際出願日: 2002 年 7 月 12 日 (12.07.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

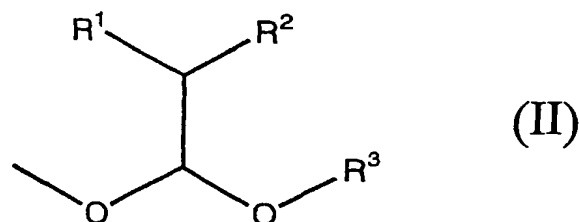
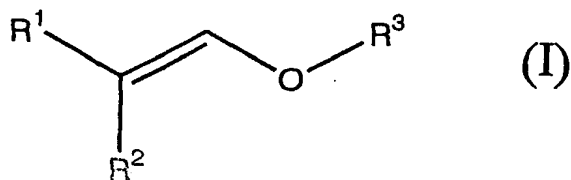
(30) 優先権データ:  
特願 2001-213246 2001 年 7 月 13 日 (13.07.2001) JP(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 協和  
油化株式会社 (KYOWA YUKA CO., LTD.) [JP/JP]; 〒  
100-8185 東京都千代田区大手町一丁目 6 番 1 号  
Tokyo (JP).

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 清水 幾夫  
(SHIMIZU, Ikuo) [JP/JP]; 〒 510-8502 三重県四日市市  
大協町二丁目 3 番地 協和油化株式会社 四日市研究  
所内 Mie (JP). 伊東 克浩 (ITO, Katsuhiko) [JP/JP]; 〒  
510-8502 三重県四日市市大協町二丁目 3 番地 協和  
油化株式会社 四日市研究所内 Mie (JP). 長田 和耕  
(OSADA, Kazuyasu) [JP/JP]; 〒 510-8502 三重県四日市市大協町二丁目 3 番地 協和油化株式会社 四日  
市研究所内 Mie (JP). 山岡 亜夫 (YAMAOKA, Tsuguo)  
[JP/JP]; 〒 273-0035 千葉県船橋市本中山 3 丁目  
2 2-7 Chiba (JP).(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,  
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,  
DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,  
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,  
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ,  
OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM,  
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW,  
MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許  
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ユーロッパ  
特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,  
GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI 特  
許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR,  
NE, SN, TD, TG).添付公開書類:  
— 国際調査報告書2 文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING ETHER COMPOUND

(54) 発明の名称: エーテル化合物の製造法

(57) Abstract: A process by which an ether compound use-  
ful in chemical amplification type resist compositions, as an  
intermediate for medicines, in coating materials, or in other  
applications can be produced in high yield while diminishing  
side reactions. The process, which is for producing an ether  
compound having a group represented by the general formula  
(II): (II) (wherein R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, and R<sup>3</sup> are the same or different  
and each represents (un)saturated alkyl, (un)saturated aryl, or  
(un)saturated aralkyl, provided that R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> may form a  
cycloalkyl in cooperation with the adjacent carbon atom), is  
characterized by reacting a compound having a hydroxy (or  
carboxy) group with an alkenyl ether represented by the gen-  
eral formula (I): (I) (wherein R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, and R<sup>3</sup> are the same as  
defined above).

[続葉有]

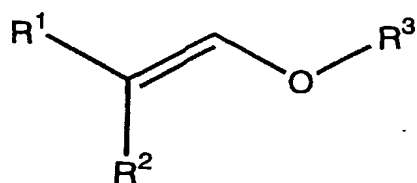
WO 03/006407 A1



## (57) 要約:

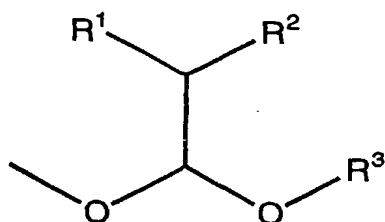
本発明は、化学増幅型レジスト組成物、医薬品の合成中間体、塗料等の用途に有用であるエーテル化合物を、副反応が少なく、高収率で製造することができる、以下の製造法等を提供する。

ヒドロキシル基（カルボキシル基を含む）を有する化合物を、一般式（I）



(I)

（式中、 $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ は、同一または異なって、置換もしくは非置換のア  
ルキル、置換もしくは非置換のアリールまたは置換もしくは非置換のアラルキル  
を表すか、 $R^1$ と $R^2$ が、隣接する炭素原子と一緒にシクロアルキルを形成  
する）で表されるアルケニルエーテルと反応させることを特徴とする、一般式  
（II）



(II)

（式中、 $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ は、それぞれ前記と同義である）で表される基を有  
するエーテル化合物の製造法。

## 明 細 書

## エーテル化合物の製造法

技術分野

本発明は、化学増幅型レジスト組成物、医薬品の合成中間体、塗料等の用途に有用であるエーテル化合物の製造法、ヒドロキシル基の保護体を与えるヒドロキシル基の保護剤等に関する。

背景技術

アルキルビニルエーテル由来のヘミアセタールエステルおよびアセタールは、熱または酸触媒等による、アルキルビニルエーテルに由来する基の脱離が容易であるため、化学増幅型レジスト組成物、医薬品の合成中間体、塗料等の用途に有用である。例えば、化学増幅型レジスト組成物中に、アルキルビニルエーテル由来のヘミアセタールエステルおよびアセタールを使用することが知られている（特開２０００－２９８３４４号公報等）。アルキルビニルエーテル由来のヘミアセタールエステルおよびアセタールは、通常、アルキルビニルエーテルとカルボキシル基を有する化合物等を酸触媒等の存在下、反応させることにより製造されるが、例えば、エチルビニルエーテル等とカルボキシル基を有する化合物等を反応させた場合、エチルビニルエーテル等の重合物等の副生成物が生成するという問題点があった。また、エチルビニルエーテルを用いてヘミアセタールエステル化されたカルボキシル基を含有する重合体を化学増幅型レジスト組成物に使用した場合、該重合体をシリコンウエハー上でスピコートする際の有機用溶剤を除去する目的で実施するプリベーク工程や長期保存におけるヘミアセタールエステルの安定性が悪く、該重合体も、実用上、満足されるものではなかった。

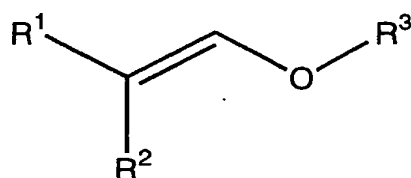
また、日本接着学会誌、３４巻、２４６頁（１９９８年）では、直鎖状のアルキルビニルエーテルとカルボキシル基を有する化合物の反応を種々の酸の存在下に行う、ヘミアセタールエステルの合成検討を行っているが、リン酸以外の酸（塩酸、硫酸、硝酸）存在下では、収率が低く、また、副生成物であるアルキルビニルエーテル由来の重合物が多く生成するという結果が得られている。

## 発明の開示

本発明の目的は、化学増幅型レジスト組成物、医薬品の合成中間体、塗料等の用途に有用であるエーテル化合物を、副反応が少なく、高収率で製造する製造法、熱安定性に優れるヒドロキシル基の保護体を与えるヒドロキシル基の保護剤等を提供することにある。

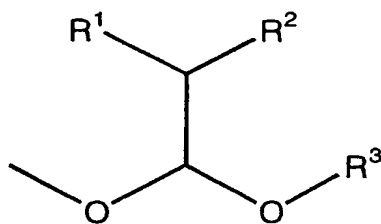
本発明は、以下の〔１〕～〔９〕を提供する。

〔１〕ヒドロキシル基（カルボキシル基を含む。以下についても同様である）を有する化合物を、一般式（Ｉ）



(I)

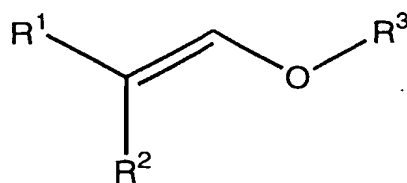
（式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は、同一または異なって、置換もしくは非置換のアルキル、置換もしくは非置換のアリールまたは置換もしくは非置換のアラルキルを表すか、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>が、隣接する炭素原子と一緒にシクロアルキルを形成する）で表されるアルケニルエーテルと反応させることを特徴とする、一般式（II）



(II)

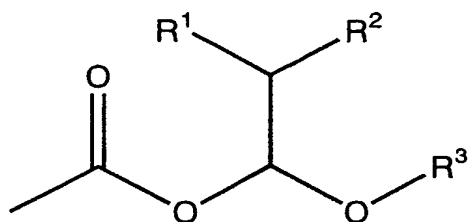
（式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は、それぞれ前記と同義である）で表される基を有するエーテル化合物の製造法。

〔２〕カルボキシル基を有する化合物を、一般式（I）



(I)

(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ は、それぞれ前記と同義である)で表されるアルケニルエーテルと反応させることを特徴とする、一般式 (I I a)

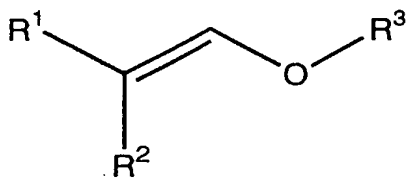


(IIa)

(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ は、それぞれ前記と同義である)で表される基を有するエーテル化合物の製造法。

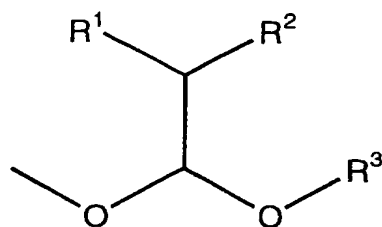
[3] 酸触媒の存在下、反応を行う前記 [1] または [2] 記載の製造法。

[4] ヒドロキシル基を有する化合物を一般式 (I)



(I)

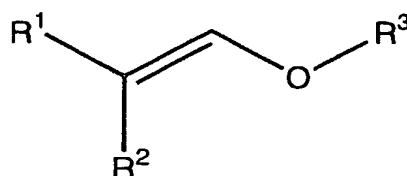
(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ は、それぞれ前記と同義である)で表されるアルケニルエーテルと反応させて一般式 (I I)



(II)

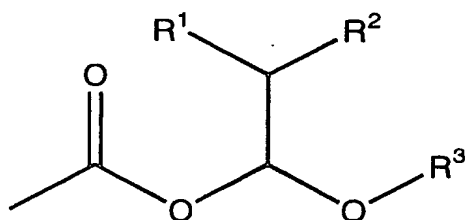
(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ は、それぞれ前記と同義である)で表される基を有するエーテル化合物に導くことを特徴とする該ヒドロキシル基の保護方法。

[5] カルボキシル基を有する化合物を一般式 (I)



(I)

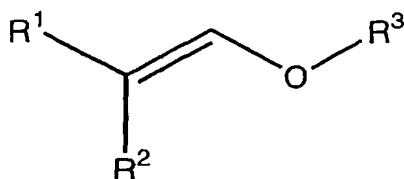
(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ は、それぞれ前記と同義である)で表されるアルケニルエーテルと反応させて一般式 (IIa)



(IIa)

(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ は、それぞれ前記と同義である)で表される基を有するエーテル化合物に導くことを特徴とする該カルボキシル基の保護方法。

[6] 一般式 (I)

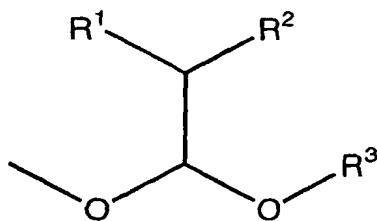


(I)

(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ は、それぞれ前記と同義である)で表されるアルケニルエーテルを含有するヒドロキシル基の保護剤。

以下、一般式 (I) で表されるアルケニルエーテルを化合物 (I) と表現することもある。また、一般式 (II) で表される基を有する化合物を化合物 (II) と表現することもある。

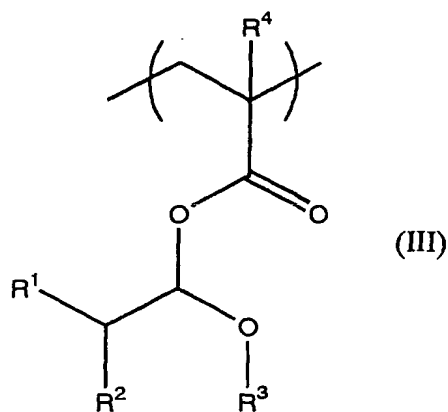
[7] 一般式 (I I)



(II)

(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ は、それぞれ前記と同義である)で表される基を有するエーテル化合物と光酸発生剤を含有する化学増幅型レジスト組成物。

[8] 一般式 (I I) で表される基を有するエーテル化合物が、一般式 (I I I)



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ は、それぞれ前記と同義であり、 $R^4$ は、水素原子ま

たは低級アルキルを表す)で表される構造単位を有するビニル系重合体である前記〔7〕記載の化学増幅型レジスト組成物。

〔9〕一般式(I I I)で表される構造単位を有するビニル系重合体の数平均分子量が1000～100000である前記〔8〕記載の化学増幅型レジスト組成物。

以下、一般式(I)で表されるアルケニルエーテルを化合物(I)と、一般式(I I)で表される基を有するエーテル化合物を化合物(I I)と表現することもある。

一般式中の各基の定義において、アルキルは、例えば、直鎖または分枝状の炭素数1～18のアルキルを表し、具体的には、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ドデシル、オクタデシル等があげられるが、中でも、炭素数1～6のアルキルが好ましく、さらには炭素数1～3のアルキルがより好ましい。

低級アルキルは、例えば、直鎖または分枝状の炭素数1～6のアルキルを表し、具体的には、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ペンチル、ヘキシル等があげられる。

R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>が隣接する炭素原子と一緒に形成するシクロアルキルとしては、例えば、炭素数3～8のシクロアルキルがあげられ、具体的には、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル等があげられる。

アリールとしては、例えば、フェニル、ナフチル等があげられる。

アラルキルとしては、例えば、炭素数7～15のアラルキルがあげられ、具体的には、ベンジル、フェネチル、ナフチルメチル、ナフチルエチル等があげられる。

アルキルの置換基としては、例えば、アルコキシ、アルカノイル、シアノ、ニトロ、ハロゲン、アルコキシカルボニル等があげられる。



アルコキシおよびアルコシカルボニルのアルキル部分としては、前記アルキルで例示したものと同様のものがあげられる。

アルカノイルとしては、例えば、直鎖または分枝状の炭素数 1～7 のアルカノイルがあげられ、具体的には、ホルミル、アセチル、プロピオニル、ブチリル、イソブチリル、バレリル、イソバレリル、ピバロイル、ヘキサノイル、ヘプタノイル等があげられる。

ハロゲンとしては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素の各原子があげられる。

アリアルおよびアラルキルの置換基としては、例えば、アルキル、アルコキシ、アルカノイル、シアノ、ニトロ、ハロゲン、アルコシカルボニル等があげられる。ここで、アルキル、アルコキシ、アルカノイル、ハロゲンおよびアルコシカルボニルとしては、それぞれ前記と同様のものがあげられる。

(1) 化合物 (I I) の製造法について：

本願において、ヒドロキシル基を有する化合物としては、例えば、アルコール、フェノール類、カルボキシル基を有する化合物等があげられ、中でも、カルボキシル基を有する化合物が好ましい。

化合物 (I) において、 $R^1$ 、 $R^2$  および  $R^3$  がともにアルキルであるのが好ましい。

化合物 (I) の具体例としては、例えば、1-メトキシ-2-メチルプロペン、1-エトキシ-2-メチルプロペン、1-プロポキシ-2-メチルプロペン、1-イソプロポキシ-2-メチルプロペン、1-ブトキシ-2-メチルプロペン、1-イソブトキシ-2-プロペン、1-(tert-ブトキシ)-2-メチルプロペン、1-ベンチルオキシ-2-メチルプロペン、1-イソベンチルオキシ-2-メチルプロペン、1-ネオベンチルオキシ-2-メチルプロペン、1-(tert-ベンチルオキシ)-2-メチルプロペン、1-ヘキシルオキシ-2-メチルプロペン、1-イソヘキシルオキシ-2-メチルプロペン、1-(2-エチルヘキシル)-2-メチルプロペン、1-ヘプチルオキシ-2-メチルプロペン、1-オクチル

オキシ-2-メチルプロペン、1-ノニルオキシ-2-メチルプロペン、1-デカニルオキシ-2-メチルプロペン、1-ドデカニルオキシ-2-メチルプロペン、1-オクタデカニルオキシ-2-メチルプロペン、1-メトキシ-2-メチル-1-ブテン、1-エトキシ-2-メチル-1-ブテン、1-プロポキシ-2-メチル-1-ブテン、1-イソプロポキシ-2-メチル-1-ブテン、1-ブトキシ-2-メチル-1-ブテン、1-イソブトキシ-2-メチル-1-ブテン、1-(tert-ブトキシ)-2-メチル-1-ブテン、1-ベンチルオキシ-2-メチル-1-ブテン、1-イソベンチルオキシ-2-メチル-1-ブテン、1-ネオベンチルオキシ-2-メチル-1-ブテン、1-(tert-ベンチルオキシ)-2-メチル-1-ブテン、1-ヘキシルオキシ-2-メチル-1-ブテン、1-イソヘキシルオキシ-2-メチル-1-ブテン、1-(2-エチルヘキシル)-2-メチル-1-ブテン、1-ヘプチルオキシ-2-メチル-1-ブテン、1-オクチルオキシ-2-メチル-1-ブテン、1-ノニルオキシ-2-メチル-1-ブテン、1-デカニルオキシ-2-メチル-1-ブテン、1-ドデカニルオキシ-2-メチル-1-ブテン、1-オクタデカニルオキシ-2-メチル-1-ブテン、1-メトキシ-2-エチル-1-ブテン、1-エトキシ-2-エチル-1-ブテン、1-プロポキシ-2-エチル-1-ブテン、1-イソプロポキシ-2-エチル-1-ブテン、1-ブトキシ-2-エチル-1-ブテン、1-イソブトキシ-2-エチル-1-ブテン、1-(tert-ブトキシ)-2-エチル-1-ブテン、1-ベンチルオキシ-2-エチル-1-ブテン、1-イソベンチルオキシ-2-エチル-1-ブテン、1-ネオベンチルオキシ-2-エチル-1-ブテン、1-(tert-ベンチルオキシ)-2-エチル-1-ブテン、1-ヘキシルオキシ-2-エチル-1-ブテン、1-イソヘキシルオキシ-2-エチル-1-ブテン、1-(2-エチルヘキシル)-2-エチル-1-ブテン、1-ヘプチルオキシ-2-エチル-1-ブテン、1-オクチルオキシ-2-エチル-1-ブテン、1-ノニルオキシ-2-エチル-1-ブテン、1-デカニルオキシ-2-エチル-1-ブテン、1-ドデカニルオキシ-2-エチル-1-ブテン、1-オクタデカニルオキシ-2-エチル-1-ブテン、1-(2-メトキシエトキシ)-2-メチル

ロベン、1-(2-エトキシエトキシ)-2-メチルプロベン、1-(2-ブトキシエトキシ)-2-メチルプロベン、1-(2-メトキシエトキシ)-2-メチル-1-ブテン、1-(2-エトキシエトキシ)-2-メチル-1-ブテン、1-(2-ブトキシエトキシ)-2-メチル-1-ブテン、1-(2-メトキシエトキシ)-2-エチル-1-ブテン、1-(2-エトキシエトキシ)-2-エチル-1-ブテン、1-(2-ブトキシエトキシ)-2-エチル-1-ブテン等があげられるが、中でも1-プロポキシ-2-メチルプロベンが好ましく使用される。

化合物(I)としては、1種、または2種以上のものが用いられる。

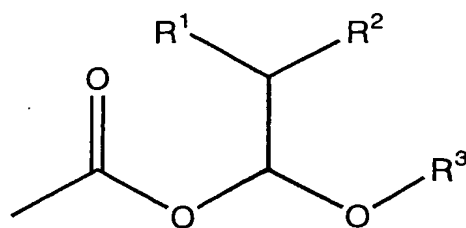
カルボキシル基を有する化合物としては、飽和または不飽和の化合物でもよく、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、プロピオール酸、酪酸、イソ酪酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクチル酸、ノナン酸、イソノナン酸、デカン酸、ドデカン酸、ステアリン酸、安息香酸、桂皮酸、2-ナフトエ酸、ニコチン酸、イソニコチン酸、アミノ油脂肪酸、トール油脂肪酸、大豆油脂肪酸、脱水ヒマシ油脂肪酸等のモノカルボン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジ酸、デカメチレンジカルボキシル基を有する化合物、フタル酸、マレイン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、メチルヘキサヒドロフタル酸等の多価カルボン酸、乳酸、クエン酸、ヒドロキシピバリン酸、12-ヒドロキシステアリン酸、リンゴ酸等のヒドロキシカルボン酸、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、メサコン酸、マレイン酸、フマル酸等のカルボキシル基含有 $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和単量体、さらには前記多価カルボン酸を原料として用いたカルボキシル基含有ポリエステル樹脂、アルキッド樹脂、エポキシ樹脂等高分子量化合物、および前記カルボキシル基含有 $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和単量体をその他の $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和単量体と共重合させたカルボキシル基含有ビニル系共重合体等があげられ、カルボキシル基含有 $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和単量体またはカルボキシル基含有ビニル系共重合体が好ましく使用される。

アルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロピルアルコール、n-ブタノール、イソブタノール、sec-ブチルアルコール、

ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、ノナノール、デカノール、ベンジルアルコール等のモノアルコール、エチレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 8-オクタンジオール、2, 4-ジエチル-1, 5-ペンタンジオール、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール、ドデカンジオール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、グリセリン等の多価アルコールがあげられる。

フェノール類としては、フェノール、レゾルシノール、ハイドロキノン、ピロカテコール、ビスフェノールA、ジヒドロキシジフェニルメタン（ビスフェノールF）、ビスフェノールS、テトラプロモビスフェノールA、1, 3-ビス（4-ヒドロキシフェニル）シクロヘキサン、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルメタン、4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、トリス（4-ヒドロキシフェニル）メタン、ビス（4-ヒドロキシフェニル）エーテル、ノボラックフェノール、ノボラッククレゾール、ビス（3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル）スルホン、ビス（4-ヒドロキシフェニル）スルホン、ヒドロキシスチレン等の低分子フェノール化合物、ならびにフェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、およびヒドロキシスチレンをその他の共重合可能なビニル単量体と共重合させた共重合物等があげられ、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、またはヒドロキシスチレンをその他の共重合可能なビニル単量体と共重合させた共重合体が好ましく使用される。

本発明の製造法の中でも、カルボキシル基を有する化合物を、一般式（I）で表されるアルケニルエーテルと反応させて、一般式（IIa）



(IIa)

(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は、それぞれ前記と同義である)で表される基を有するエーテル化合物(ヘミアセタールエステル)を製造する製造法が好ましい。

本発明の製造法において、ヒドロキシル基を有する化合物と化合物(I)の当量比(モル比)は、1:0.9~1:2であるのが好ましく、さらには1:0.9~1:1.5であるのが好ましく、さらには1:1~1:1.2であるのがより好ましい。反応温度は、0~150℃であるのが好ましく、さらには0~100℃であるのが好ましく、さらには0~50℃であるのがより好ましい。

本発明の製造法においては、反応を促進する目的で酸触媒を使用するのが好ましい。酸触媒としては、特に限定はされず、例えば、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸等の無機酸、p-トルエンスルホン酸等の有機酸等があげられ、中でも、p-トルエンスルホン酸が好ましい。酸触媒としては、1種、または2種以上のものが用いられる。酸触媒の添加量は、特に限定されないが、原料となるヒドロキシル基を有する化合物に対して、0.0001~0.5当量(モル比)であるのが好ましく、0.0001~0.1当量(モル比)であるのがより好ましい。本発明の製造法においては、どのような酸触媒を使用しても、副反応が少なく、高収率で目的物を製造することができる。

また、必要に応じて、有機溶媒を使用してもよい。該有機溶媒としては、例えば、ヘキサン、トルエン、キシレン等の炭化水素系溶媒、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒等があげられ、1種、または2種以上のものが用いられる。

化合物(I)に由来する基のヒドロキシル基を有する化合物への導入および化

化合物（ⅠⅠ）からの脱離は容易に行うことができ、化合物（Ⅰ）は有機合成上のヒドロキシル基の保護剤として使用することも可能である。

（２）化合物（ⅠⅠ）から化合物（Ⅰ）に由来する基を脱離させる工程について：

化合物（ⅠⅠ）における化合物（Ⅰ）に由来する基は、加熱処理または酸による処理等により、化合物（ⅠⅠ）から脱離する。加熱処理または酸による処理の際に、有機溶媒を使用してもよく、該有機溶媒としては前記と同様のものがあげられる。

化合物（Ⅰ）に由来する基の脱離を加熱処理により行う場合は、１６０～２００℃で行うのが好ましい。

また、化合物（Ⅰ）に由来する基の脱離を酸処理により行う場合、使用される酸としては、硫酸、塩酸、ｐ－トルエンスルホン酸等があげられ、中でも、ｐ－トルエンスルホン酸が好ましく、酸は、化合物（ⅠⅠ）に対して、０．０１～５０当量（モル比）使用されるのが好ましい。酸処理の温度は８０～１６０℃であるのが好ましい。酸処理の際には、水を加えてもよく、水の使用量は、化合物（ⅠⅠ）に対して、０．１～１００重量％であるのが好ましい。また、水を加えた場合の酸処理の温度は、２０～８０℃であるのが好ましい。また、酸の代わりに光酸発生剤を使用し、光の照射により発生した酸により、化合物（ⅠⅠ）における化合物（Ⅰ）に由来する基を化合物（ⅠⅠ）から脱離させることもできる〔光酸発生剤を使用する場合は、後述の化合物（ⅠⅠ）を化学増幅型レジスト組成物の用途に使用する場合と同様にして、光酸発生剤を使用することができる〕。また、複数のヒドロキシル基の全てに、前記のようにして化合物（Ⅰ）に由来する基を導入し、その一部を脱離させる形態も本発明の保護方法の概念に含まれる。

以上のように、化合物（Ⅰ）に由来する基のヒドロキシル基を有する化合物への導入および化合物（ⅠⅠ）からの脱離を容易に行うことができるため、化合物（ⅠⅠ）は、化学増幅型レジスト組成物等の構成成分として使用することができる。

（３）本発明の化学増幅型レジスト組成物について：

次に、本発明の化学増幅型レジスト組成物について、説明する。本発明の化学

増幅型レジスト組成物は、化合物（I I）と光酸発生剤を含有するが、該組成物を調製する際の化合物（I I）と光酸発生剤の添加の順番、混合の方法等は、特に限定されるものではない。

化合物（I I）を化学増幅型レジスト組成物に使用する場合、化合物（I I）としては、一般式（I I）で表される基を有する重合体（以下、ベースポリマーと表現することもある）が好ましく、さらには、一般式（I I）で表される基を有するビニル系重合体が好ましく、中でも、一般式（I I I）で表される構造単位を有するビニル系重合体〔以下、重合体（I I I）と表現することもある〕がより好ましく、さらには、一般式（I I I）で表される構造単位を有するビニル系共重合体が好ましい。重合体（I I I）においては、 $R^4$ が水素原子またはメチルであるものが好ましい。ベースポリマーの重量平均分子量は、1000～100000であるのが好ましく、1000～50000であるのがより好ましい。ベースポリマーは、例えば、対応するビニル系モノマーを公知の方法（特開平9-59324号公報、特開平7-62190号公報等）またはこれらの方法に準じて、重合させることにより、製造することができる。

本発明の化学増幅型レジスト組成物は、好ましくは、有機溶媒（ヘキサン、トルエン、キシレン等の炭化水素系溶媒、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒、酢酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等の酢酸エステル等）に溶解または分散させ、ウエハー上に塗布される。この際、有機溶媒は化合物（I I）に対して、0.5～100倍量（重量）使用されるのが好ましい。

その後、通常、このウエハー上の有機溶媒を蒸発させるために、加熱工程（プリベーク工程）が実施される。プリベーク工程での加熱温度は、80～130℃であるのが好ましい。化合物（I I）は、耐熱性に優れ、前記の加熱温度では、ほとんど分解しない。有機溶媒を蒸発させたウエハーには、露光装置からのエキシマーレーザー（例えば、KrFエキシマーレーザー）が照射され、照射された部分では、光酸発生剤の分解により酸が発生し、ヒドロキシル基が再生される。さ

らに、現像の際にアルカリ性溶液により、ヒドロキシル基が再生された化合物が洗い流され、ポジ型レジストが得られる。

光酸発生剤としては、オニウム塩化合物、スルホン化合物、スルホン酸エステル化合物、ジアゾスルホン化合物、ジスルホニルメタン化合物、スルホンイミド化合物、ニトロベンジル化合物、ナフトキノンジアジド化合物等を用いることができる。

オニウム塩化合物としては、例えば、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロブタンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム-2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム-10-カンファースルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム-p-トルエンスルホネート、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロブタンスルホネート、ジフェニルヨードニウム-2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム-10-カンファースルホネート、ジフェニルヨードニウム-p-トルエンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム-2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム-10-カンファースルホネート、トリフェニルスルホニウム-p-トルエンスルホネート、4-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート、4-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム-2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、4-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム-10-カンファースルホネート、4-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム-p-トルエンスルホネート、4-tert-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-tert-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート、4-tert-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム-2



ートリフルオロメチルベンゼンスルホネート、4-tert-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム-10-カンファースルホネート、4-tert-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム-p-トルエンスルホネート等があげられる。

スルホン化合物としては、例えば、 $\beta$ -ケトスルホン、 $\beta$ -スルホニルスルホンやこれらの $\alpha$ -ジアゾ化合物等があげられる。

スルホン酸エステル化合物としては、例えば、ベンゾイントシレート、ピロガロールトリストリフルオロスルホネート、ピロガロールメタンスルホン酸トリエステル、ニトロベンジル-9, 10-ジエトキシアントラセン-2-スルホネート、 $\alpha$ -メチロールベンゾイソシアナート、 $\alpha$ -メチロールベンゾインオクタンスルホネート、 $\alpha$ -メチロールベンゾイントリフルオロメタンスルホネート、 $\alpha$ -メチロールベンゾインドデシルスルホネート等があげられる。

スルホンイミド化合物としては、例えば、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)-7-オキサビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-5, 6-ジオキシー-2, 3-ジカルボキシミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ナフチルイミド、N-(カンファースルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(カンファースルホニルオキシ)フタルイミド、N-(カンファースルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(カンファースルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシミド、N-(カンファースルホニルオキシ)-7-オキサビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシミド、N-(カンファースルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-5, 6-ジオキシー-2, 3-ジカルボキシミド、N-(カンファースルホニルオキシ)ナフチルイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(4-メチルフェニル

ルスルホニルオキシ) フタルイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ) ジフェニルマレイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ) ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)-7-オキサビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ) ビシクロ[2.2.1]ヘプタン-5,6-ジオキシー-2,3-ジカルボキシミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ) ナフチルイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ) スクシンイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ) フタルイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ) ジフェニルマレイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ) ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)-7-オキサビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ) ビシクロ[2.2.1]ヘプタン-5,6-ジオキシー-2,3-ジカルボキシミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ) ナフチルイミド、N-(4-フルオロフェニルスルホニルオキシ) スクシンイミド、N-(4-フルオロフェニルスルホニルオキシ) フタルイミド、N-(4-フルオロフェニルスルホニルオキシ) ジフェニルマレイミド、N-(4-フルオロフェニルスルホニルオキシ) ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシミド、N-(4-フルオロフェニルスルホニルオキシ) ビシクロ[2.2.1]ヘプタン-5,6-ジオキシー-2,3-ジカルボキシミド、N-(4-フルオロフェニルスルホニルオキシ) ナフチルイミド等があげられる。

光酸発生剤の配合量は、化合物(II) 100重量部あたり0.01~50重量部であるのが好ましく、0.1~30重量部であるのがより好ましく、さらには0.5~25重量部であるのがより好ましい。

本発明の化学増幅型レジスト組成物は、プリベーク工程の際の安定性や長期の貯蔵安定性に優れ、良好なリソグラフィ特性を有している。

### 発明を実施するための最良の形態

実施例および比較例における原料の転化率および目的物への選択率は、ガスクロマトグラフィー分析による定量により求めた。該定量においては、島津製作所株式会社製GC-14Aを用い、カラムとしてはヒューレット・パッカード社製

INNOWAX(長さ30m、径0.25mm)を用いた。試料のインジェクション温度および検出器温度はいずれも200℃であり、カラム温度を50℃から200℃まで10℃/分で昇温することにより分析を行った。ガスクロマトグラフィー分析後の定量は、絶対検量法により行った。

示差熱天秤分析については、セイコー・インスツルメント株式会社製TG/TDA6200を用い、窒素雰囲気下で、40℃から400℃まで、10℃/分で昇温することにより測定を行った。

酸価測定は、JIS K0070に準じて実施した。

また、以下の実施例におけるポリマーの数平均分子量(Mn)および分子量分布(Mw/Mn:重量平均分子量/数平均分子量)は、以下の条件によりゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより、測定した。

カラム: TSKgel Super HM-M(2本)、HM-H(1本) [全て東ソー(株)製] を直列に接続した。

カラム保持温度: 40℃

検出器: RI

展開溶媒: テトラヒドロフラン(流速0.5ml/分)

標準物質: ポリスチレン

#### 実施例1: モノマーの合成

メタクリル酸45.7gと1-プロポキシ-2-メチルプロペン121.4gを、メタクリル酸に対して0.02モル%のp-トルエンスルホン酸一水和物存在下、室温で、1.5時間反応させた。この際、メタクリル酸の転化率は、99%以上であり、メタクリル酸1-プロポキシ-2-メチルプロピルへの選択率は99%以上であった。反応液を1%炭酸ナトリウム水溶液で中和した後、分液によ

り得られた有機層を減圧濃縮することにより、メタクリル酸1-プロポキシ-2-メチルプロピル105gを取得した。

#### 同定データ

$^1\text{H}$ -NMRスペクトル (400MHz)

測定機器：日本電子 GSX-400

測定溶媒：重クロロホルム

$\delta$  (ppm) 6.18-6.16 (m, 1H)  
5.68 (d,  $J=5.1\text{ Hz}$ , 1H)  
5.61-5.58 (m, 1H)  
3.62 (dt,  $J=9.5, 6.6\text{ Hz}$ , 1H)  
3.45 (dt,  $J=9.5, 6.6\text{ Hz}$ , 1H)  
1.98-1.95 (m, 4H)  
1.63-1.53 (m, 2H)  
0.97 (d,  $J=6.8\text{ Hz}$ , 3H)  
0.93 (d,  $J=6.8\text{ Hz}$ , 3H)  
0.92 (t,  $J=7.3\text{ Hz}$ , 3H)

#### 実施例2：モノマーの合成

メタクリル酸1.7gと1-メトキシ-2-メチルプロペン2.5gを、0.02モル%のp-トルエンスルホン酸-水和物存在下、室温で、2.5時間反応させた。この際、メタクリル酸の転化率は、90%以上であり、メタクリル酸1-メトキシ-2-メチルプロピルへの選択率は99%以上であった。反応液を5%炭酸ナトリウム水溶液で中和した後、分液により得られた有機層を減圧濃縮することにより、メタクリル酸1-メトキシ-2-メチルプロピル2.7gを取得した。

#### 同定データ

$^1\text{H}$ -NMRスペクトル (400MHz)

測定機器：日本電子 GSX-400

測定溶媒：重クロロホルム

$\delta$  (ppm) 6.19–6.17 (m, 1H)  
5.62–5.60 (m, 2H)  
3.42 (s, 3H)  
1.99–1.96 (m, 4H)  
0.96 (d,  $J=6.8$  Hz, 3H)  
0.95 (d,  $J=6.8$  Hz, 3H)

#### 実施例3：モノマーの合成

メタクリル酸48.2gと1-エトキシ-2-メチルプロペン80.0gを、0.02モル%のp-トルエンスルホン酸一水和物存在下、室温で、3時間反応させた。この際、メタクリル酸の転化率は、90%以上であり、メタクリル酸1-エトキシ-2-メチルプロピルへの選択率は99%以上であった。反応液を5%炭酸ナトリウム水溶液で中和した後、分液により得られた有機層を減圧濃縮することにより、メタクリル酸1-エトキシ-2-メチルプロピル83.6gを取得した。

$^1\text{H-NMR}$ スペクトル (400MHz)

測定機器：日本電子 GSX-400

測定溶媒：重クロロホルム

$\delta$  (ppm) 6.18–6.16 (m, 1H)  
5.69 (d,  $J=5.1$  Hz, 1H)  
5.61–5.59 (m, 1H)  
3.73 (dq,  $J=9.8, 7.1$  Hz, 1H)  
3.56 (dq,  $J=9.8, 7.1$  Hz, 1H)  
2.00–1.92 (m, 4H)  
1.20 (t,  $J=7.1$  Hz, 3H)  
0.97 (d,  $J=6.8$  Hz, 3H)  
0.94 (d,  $J=6.8$  Hz, 3H)

#### 実施例4：モノマーの合成

メタクリル酸53.2gと1-エトキシ-2-エチル-1-ブテン 159gを、

0.02モル%のp-トルエンスルホン酸一水和物存在下、室温で、3.5時間反応させた。この際、メタクリル酸の転化率は、75%であり、メタクリル酸1-エトキシ-2-エチルブチルへの選択率は99%以上であった。反応液を5%炭酸ナトリウム水溶液で中和した後、分液により得られた有機層を減圧濃縮することにより、メタクリル酸1-エトキシ-2-エチルブチル100gを取得した。

同定データ

$^1\text{H}$ -NMRスペクトル (400MHz)

測定機器：日本電子 GSX-400

測定溶媒：重クロロホルム

$\delta$  (ppm) 6.17-6.16 (m, 1H)

5.90 (d,  $J=4.4\text{ Hz}$ , 1H)

5.59-5.60 (m, 1H)

3.75-3.68 (m, 1H)

3.60-3.52 (m, 1H)

1.98-1.96 (m, 3H)

1.62-1.30 (m, 5H)

1.21 (t,  $J=7.1\text{ Hz}$ , 3H)

0.92 (t,  $J=7.5\text{ Hz}$ , 3H)

0.91 (t,  $J=7.5\text{ Hz}$ , 3H)

実施例5：ポリマーの合成

実施例1で得られたメタクリル酸1-プロポキシ-2-メチルプロピル

10.0gを、クロロベンゼン23g中、3モル%のAIBN存在下、70℃で5時間加熱した。反応液をメタノールへ滴下し、ポリメタクリル酸1-プロポキシ-2-メチルプロピルを沈殿させ、ろ過により沈殿物を分離し、減圧乾燥させることにより、ポリメタクリル酸1-プロポキシ-2-メチルプロピル7.9gを得た。このポリマーについて示差熱天秤分析を行った結果、分解開始温度は153℃であった。また、このポリマーは、 $M_n=9682$ 、 $M_w/M_n=2.2$ であった。

### 実施例 6 : ポリマーの合成

実施例 2 で得られたメタクリル酸 1-メトキシ-2-メチルプロピル 4.30 g をクロロベンゼン 11.5 g 中、6 モル%の AIBN 存在下、70~80℃で 7 時間加熱した。反応液をメタノール 120 g へ滴下し、析出した固体を分離することにより、ポリメタクリル酸 1-メトキシ-2-メチルプロピル 1.63 g を得た。このポリマーについて示差熱天秤分析を行った結果、分解開始温度は、162℃であった。また、このポリマーは、 $M_n = 8830$ 、 $M_w/M_n = 2.1$ であった。

### 実施例 7 : ポリマーの合成

実施例 3 で得られたメタクリル酸 1-エトキシ-2-メチルプロピル 5.00 g をクロロベンゼン 13.2 g 中、6 モル%の AIBN 存在下、75℃で 5 時間加熱した。反応液をメタノール 300 g へ滴下し、析出した固体を分離することにより、ポリメタクリル酸 1-エトキシ-2-メチルプロピル 3.80 g を得た。このポリマーについて示差熱天秤分析を行った結果、分解開始温度は、157℃であった。また、このポリマーは、 $M_n = 6533$ 、 $M_w/M_n = 1.9$ であった。

### 実施例 8 : ポリマーの合成

実施例 4 で得られたメタクリル酸 1-エトキシ-2-エチルブチル 5.00 g をクロロベンゼン 13.2 g 中、6 モル%の AIBN 存在下、75℃で 5 時間加熱した。反応液をメタノール 300 g へ滴下し、析出した固体を分離することにより、ポリメタクリル酸 1-エトキシ-2-エチルブチル 4.3 g を得た。このポリマーについて示差熱天秤分析を行った結果、分解開始温度は、148℃であった。また、このポリマーは、 $M_n = 6239$ 、 $M_w/M_n = 2.3$ であった。

### 比較例 1 : モノマーの合成

メタクリル酸 1.00 g とエチルビニルエーテル 0.836 g の混合物に、p-トルエンスルホン酸 1 水和物 2 mg を添加し、室温で 1 時間反応させた。この際、メタクリル酸の転化率は 82%、エチルビニルエーテルの転化率は 94% であり、1-エトキシエチルメタクリレートが反応収率 80%、エチルビニルエ

ーテルに対する選択率 85% で得られ、エチルビニルエーテルの重合物が確認された。

#### 試験例 1：モノマーの貯蔵安定性

実施例 1 で得られたメタクリル酸 1-プロポキシ-2-メチルプロピル 10 g および比較例 1 で得られたメタクリル酸 1-エトキシエチル 10 g をそれぞれ 20 ml のガラス製バイアルに充填し、密封した後、40℃の恒温槽にて保管し、試験前、15 日後、30 日後の酸価測定を実施した。結果を表 1 に示す。

表 1

	酸価 (mgKOH/g)		
	試験前	15 日後	30 日後
実施例 1 で製造されたモノマー	<b>0.050</b>	<b>0.051</b>	<b>0.052</b>
比較例 1 で製造されたモノマー	<b>0.110</b>	<b>0.228</b>	<b>0.375</b>

表 1 より、実施例 1 で製造されたモノマーは、比較例 1 で製造されたモノマーと比較して、貯蔵安定性に優れていることが確認された。

#### 実施例 9

実施例 5 で得られたポリメタクリル酸 1-プロポキシ-2-メチルプロピル 3.0 g、および p-トルエンスルホン酸一水和物 15 mg をトルエン 36.2 g に溶解し、室温で 10 分間攪拌後、0.92 kPa の減圧下、50℃加熱下でトルエンを留去した。得られた濃縮残さを、0.92 kPa の減圧下、100℃で 30 分間加熱した後、酸価測定により脱保護率を定量したところ、脱保護率 96% でポリメタクリル酸が得られた。

#### 実施例 10

温度計、滴下ロートおよび窒素導入管のついた 100 ml の四ツ口フラスコに 30 g のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを仕込み、80℃まで昇温した。温度が安定したところで窒素雰囲気下、実施例 1 で得られたメタ



クリル酸 1-プロポキシ-2-メチルプロピル 4.6 g、メタクリル酸メチル 18.2 g、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル) 0.4 gの混合物を2時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに同温度で3.5時間熟成し、冷却した。次いで、1000 mlのヘキサン中に得られたポリマー溶液をゆっくりと攪拌しながら滴下し、再沈精製を実施した。析出したポリマーをアセトンに溶解させ、同様の操作を3回繰返した。得られたポリマーを減圧乾燥にて1晩乾燥させ、白色固体のポリマーを得た。さらに得られた固体ポリマー20 gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート80 gに溶かし、光酸発生剤としてジフェニルヨードニウム トリフルオロメタンスルホネート(DPI-OTf) 1重量%を配合して、化学増幅型レジスト組成物のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を得た。化学増幅型レジスト組成物中のポリマーのスチレン換算数平均分子量は10200であった。

#### 試験例2：化学増幅型レジスト組成物の評価

実施例10で得られた化学増幅型レジスト組成物を用いて、以下の条件にて感度評価を実施した。

(露光および現像条件)

プリベーク工程 : 120°C×5分

露光 : 東芝(株)製低圧水銀灯 (254 nm)

露光量 : 8 mJ/cm<sup>2</sup>

ポストエクスポージャーベーク : 100°C×2分

現像液 : 2.38重量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液

上記の条件で得られたレジストパターンを走査型電子顕微鏡で観察したところ、2 μmのライン・アンド・スペースパターンが規定の線幅通りに解像されていることを確認した。

#### 実施例11：フェノール性水酸基の保護

フェノール 1.00 g、1-エトキシ-2-メチルプロペン 2.12 gおよびp-トルエンスルホン酸ピリジニウム塩 27 mgをトルエン 5.00 gに溶解し、室温で15時間反応させた。反応液からトルエンを、減圧下、留去した後、

濃縮残さをシリカゲルクロマトグラフィー精製することにより、1-エトキシ-2-メチルプロポキシベンゼン 1.40 g を取得した。

同定データ

$^1\text{H}$ -NMR スペクトル (400 MHz)

測定機器：日本電子 GSX-400

測定溶媒：重クロロホルム

$\delta$  (ppm) 7.30–7.22 (m, 2H)

7.08–6.95 (m, 3H)

4.99 (d,  $J=6.1\text{ Hz}$ , 1H)

3.75–3.67 (m, 1H)

3.54–3.47 (m, 1H)

2.35–2.07 (m, 1H)

1.17 (t,  $J=7.1\text{ Hz}$ , 3H)

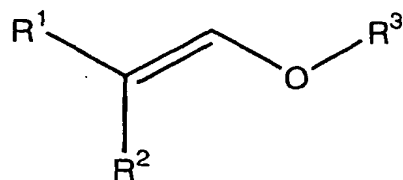
1.01 (d,  $J=6.8\text{ Hz}$ , 6H)

#### 産業上の利用可能性

本発明により、化学増幅型レジスト組成物、医薬品の合成中間体、塗料等の用途に有用であるエーテル化合物を、副反応が少なく、高収率で製造する製造法、熱安定性に優れるヒドロキシル基の保護体を与えるヒドロキシル基の保護剤等を提供することができる。

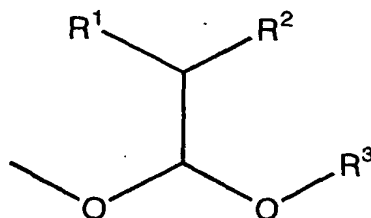
## 請 求 の 範 囲

1. ヒドロキシル基を有する化合物を、一般式 (I)



(I)

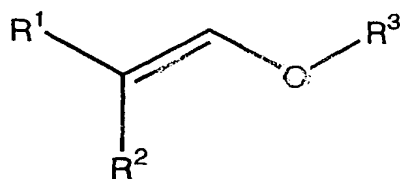
(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ および $\text{R}^3$ は、同一または異なって、置換もしくは非置換のアルキル、置換もしくは非置換のアリールまたは置換もしくは非置換のアラルキルを表すか、 $\text{R}^1$ と $\text{R}^2$ が、隣接する炭素原子と一緒にシクロアルキルを形成する) で表されるアルケニルエーテルと反応させることを特徴とする、一般式 (II)



(II)

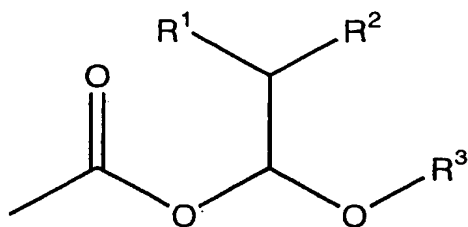
(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ および $\text{R}^3$ は、それぞれ前記と同義である) で表される基を有するエーテル化合物の製造法。

2. カルボキシル基を有する化合物を、一般式 (I)



(I)

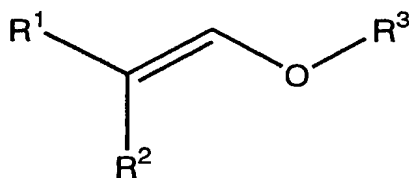
(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ および $\text{R}^3$ は、それぞれ前記と同義である) で表されるアルケニルエーテルと反応させることを特徴とする、一般式 (II a)



(IIa)

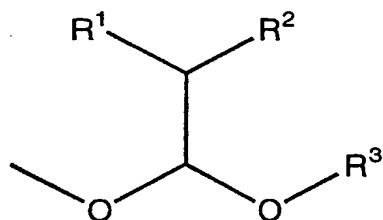
(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ は、それぞれ前記と同義である)で表される基を有するエーテル化合物の製造法。

3. 酸触媒の存在下、反応を行う請求の範囲 1 または 2 記載の製造法。
4. ヒドロキシル基を有する化合物を一般式 (I)



(I)

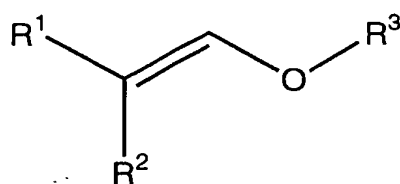
(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ は、それぞれ前記と同義である)で表されるアルケンルエーテルと反応させて一般式 (II)



(II)

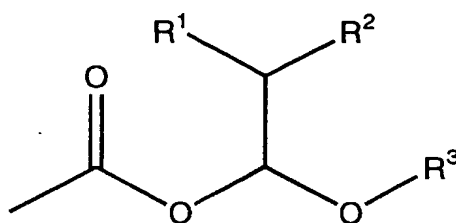
(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ は、それぞれ前記と同義である)で表される基を有するエーテル化合物に導くことを特徴とする該ヒドロキシル基の保護方法。

5. カルボキシル基を有する化合物を一般式 (I)



(I)

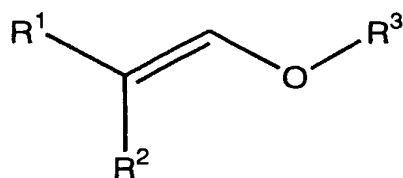
(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ は、それぞれ前記と同義である)で表されるアルケンルエーテルと反応させて一般式 (IIa)



(IIa)

(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ は、それぞれ前記と同義である)で表される基を有するエーテル化合物に導くことを特徴とする該カルボキシル基の保護方法。

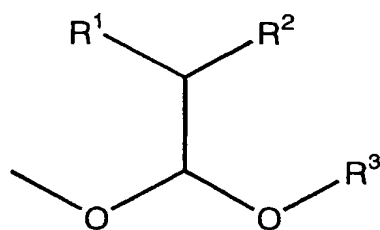
#### 6. 一般式 (I)



(I)

(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ は、それぞれ前記と同義である)で表されるアルケンルエーテルを含有するヒドロキシル基の保護剤。

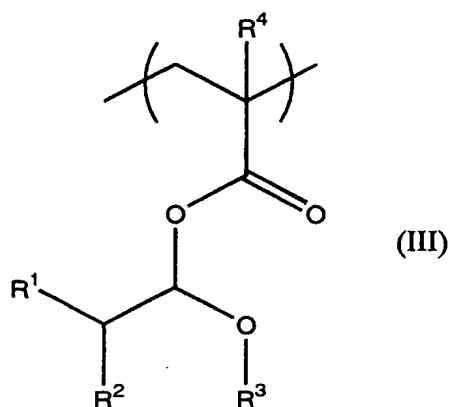
#### 7. 一般式 (II)



(II)

(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ は、それぞれ前記と同義である)で表される基を有するエーテル化合物と光酸発生剤を含有する化学増幅型レジスト組成物。

8. 一般式 (I I) で表される基を有するエーテル化合物が、一般式 (I I I)



(III)

(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ は、それぞれ前記と同義であり、 $R^4$ は水素原子または低級アルキルを表す)で表される構造単位を有するビニル系重合体である請求の範囲7記載の化学増幅型レジスト組成物。

9. 一般式 (I I I) で表される構造単位を有するビニル系重合体の数平均分子量が1000～100000である請求の範囲8記載の化学増幅型レジスト組成物。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/07117

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C07C41/54, 43/303, 43/305, 67/04, 69/54, C07B51/00,  
G03F7/039

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C07C41/54, 43/303, 43/305, 67/04, 69/54, C07B51/00,  
G03F7/039

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-298344 A (Taiyo Ink Seizo Kabushiki Kaisha), 24 October, 2000 (24.10.00), (Family: none)	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document, but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
09 September, 2002 (09.09.02)

Date of mailing of the international search report  
01 October, 2002 (01.10.02)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C07C41/54, 43/303, 43/305, 67/04, 69/54,  
C07B51/00, G03F7/039

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C07C41/54, 43/303, 43/305, 67/04, 69/54,  
C07B51/00, G03F7/039

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2000-298344 A (太陽インキ製造株式会社、 日本油脂株式会社) 2000. 10. 24 (ファミリーなし)	1-9

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

09.09.02

国際調査報告の発送日

01.10.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤森 知郎

4 H 9357

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

